

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/508,369

Requester's Name: Enrique Osorio

Phone No. : 703-305-3440

Fax No. : _____

Office Location: CP11-DO1

Art Unit/Org. : 1775

Group Director: _____

Is this for Board of Patent Appeals? _____

Date of Request: 2/04/02

Date Needed By: ASAP

Please do not write ASAP-indicate a specific date)

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)**

☒ Patent Document No. DE2705652A1
Language German
Country Code 10-2-77
Publication Date _____
No. of Pages _____ (filled by STIC)

☐ Article Author _____
Language _____
Country _____

☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☒ Delivery to Examr Office/Mailbox Date: 3.5.02 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: MC
Date assigned: 3-4-02
Date filled: 3-4-02
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: 4,085,013
Country: U.S.

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 3.4.02

PTO estimated words: 59,549

Number of pages: _____

In-House Translation Available: _____

In-House: _____

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor: _____

Name: _____

Priority: _____

Sent: _____

Returned: _____

PTO 2002-1866

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?
☒ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?
_____ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?
_____ (Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:
(It is the default for Japanese Patents '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

C 25 D 11/08

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 25 D 11/24

B 05 D 7/18

B 32 B 7/12

DEUTSCHES PATENTAMT



Benennung

DE 27 05 652 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 05 652

20

Aktenzeichen:

P 27 05 652.6

22

Anmeldetag:

10. 2. 77

43

Offenlegungstag:

3. 5. 78

31

Unionspriorität:

32 33 50

29. 10. 76 V.St.v.Amerika 736726

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid

71

Anmelder:

The Boeing Co., Seattle, Wash. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Endlich, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8034 Unterpfaffenhofen

72

Erfinder:

Marceau, J., Arthur, Seattle; Firminhac, Ralph H., Kent;
Moji, Yukimori, Seattle; Wash. (V.St.A.)

DE 27 05 652 A 1

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH
PATENTANWALT

2705652
D - 8034 UNTERPFAFFENHOFEN 3. Februar 1977

POSTFACH E/Ei

TELEFON (MÜNCHEN) 84 36 38
PHONE

TELEGRAMMADRESSE: PATENDLICH MÜNCHEN
CABLE ADDRESS:

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH, D - 8034 UNTERPFAFFENHOFEN, POSTF.

TELEX: 82 1730

Meine Akte: B-4184

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid auf einem Strukturelement aus einer Aluminiumlegierung, mit etwa 1,6-4,5 Gewichtsprozent Kupfer, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Strukturelement in einer etwa 1,5-50 Gewichtsprozent Phosphorsäure enthaltenden wässrigen Lösung mit einer Spannung von etwa 1,5-50 Volt und einer Temperatur der Lösung zwischen etwa 10 und 29,5°C (50-85°F) anodisch oxidiert wird, und anschließend zum Entfernen der Lösung abgespült wird, um eine Oberflächenschicht aus porösem Aluminiumoxid auszubilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Phosphorsäure enthaltende Lösung von der Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid innerhalb 0,5-2,5 Minuten nach Beendigung der anodischen Oxidation abgespült wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Strukturelement aus der Aluminiumlegierung 7075 besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Strukturelement aus der Aluminiumlegierung 2024 besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Temperatur

809818/0665

$24 \pm 5,6^{\circ}\text{C}$ ($75 \pm 10^{\circ}\text{F}$) beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 zur Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid auf einem Strukturelement aus einer kupferhaltigen Aluminiumlegierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zuerst eine Reinigung und Deoxidation des Strukturelements erfolgt, daß die anodische Oxidation zwischen etwa 10 und 30 Minuten durchgeführt wird, um eine poröse Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid mit einer säulenartigen Struktur zu bilden, die eine Dicke von etwa 500-8000 Ångström, einen Porendurchmesser von etwa 300-1000 Ångström aufweist sowie eine Tiefe von etwa 400-7000 Ångström; ausgehend von der Oberfläche der Oxidschicht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Phosphorsäure von der Oberflächenschicht innerhalb von 0,5-2,5 Minuten nach Beendigung der anodischen Oxidation abgespült wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Temperatur etwa 21°C (70°F) beträgt, daß die Lösung etwa 10% Phosphorsäure enthält, daß die Spannung etwa 10 Volt und die Behandlungszeit etwa 20 Minuten beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß auf die auf einem Strukturelement ausgebildete Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid ein Epoxyharz als Grundierstoff aufgetragen wird, und daß anschließend eine Verklebung mit einem anderen Strukturelement mit Hilfe eines Klebstoffs aus Epoxyharz durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid auf einem Strukturelement, das aus Aluminium besteht oder mit Aluminium beschichtet ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß in anodische Oxidation in

einer 1,5-50 Gewichtsprozent Phosphorsäure enthaltenden wässrigen Lösung mit etwa 1,5-50 Volt bei einer Temperatur zwischen 10 und 29,5°C durchgeführt und die Lösung unmittelbar nach Beendigung der anodischen Oxidation abgespült wird, um eine weitgehend unhydrierte Aluminiumoxidschicht mit einer porösen säulenartigen Struktur mit einer Dicke von etwa 500-8000 Ångström herzustellen, welche Poren einen Durchmesser zwischen etwa 300 und 1000 Ångström aufweisen, und in einer sich um etwa 400-7500 Ångström von der Oberfläche erstreckenden Tiefe.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation bei einer Temperatur zwischen etwa 16 und 32°C (etwa 60 und 90°F) während 10-30 Minuten durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytlösung von der Oberflächenschicht innerhalb von 0,5-2,5 Minuten nach Beendigung der anodischen Oxidation abgespült wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur $24 \pm 5,6^{\circ}\text{C}$ ($75 \pm 10^{\circ}\text{F}$) beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur etwa 24°C (75°F) beträgt, daß die Elektrolytlösung etwa 10 Gewichtsprozent Phosphorsäure enthält, daß die Spannung etwa 10 Volt und die Behandlungszeit etwa 20 Minuten beträgt.

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH
PATENTANWALT

2705652
D - 8034 UNTERPFAFFENHOFEN 2. Februar 1977
POSTFACH E/Ei

TELEFON (MÜNCHEN) 84 38 38
PHONE

TELEGRAMMADRESSE: PATENDLICH MÜNCHEN
CABLE ADDRESS:

TELEX: 82 1730

Meine Akte: B-4184

-4-
DIPL.-PHYS. F. ENDLICH, D - 8034 UNTERPFAFFENHOFEN, POSTF.

Anmelder: The Boeing Company, 7755 East Marginal Way South,
Seattle, Wash. 98124, USA

Verfahren zur Ausbildung einer Oberflächenschicht
aus Aluminiumoxid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid auf einem Strukturelement aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung.

Beispielsweise in der Flugzeugindustrie finden Strukturelemente aus Aluminium Verwendung, die mit anderen Strukturelementen anhaftend derart verbunden werden sollen, daß sich bei Benutzung der hergestellten Einheiten eine ausreichende Widerstandsfähigkeit bei extremen atmosphärischen Bedingungen ergibt. Bei der Herstellung größerer Passagier- oder Frachtflugzeuge finden für den Flügelaufbau anhaftend verbundene Strukturelemente Verwendung, deren Verbindung sowohl bei arktischen als auch bei tropischen Bedingungen, insbesondere auch bei hoher Luftfeuchtigkeit und sonstigen korrodierenden Einflüssen beständig sein muß. Um Ausfälle bei derartigen Strukturen zu vermeiden, und um besonders hohe Sicherheitsbestimmungen zu erfüllen, müssen Aufbauten mit einer Verbindung von metallischen Strukturelementen eine ausreichende Stabilität gegenüber mechanischen und korrodierenden Belastungen aufweisen. Von besonderer Bedeutung

809818/0665

-2-
5

ist die Korrosionsbeständigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen Zersetzung der Haftverbindung derartiger Aufbauten bei hoher Luftfeuchtigkeit und höheren Temperaturen, bei denen bekannte Materialien dieser Art verhältnismäßig stark angegriffen werden. Deshalb sind bei derartigen extremen äußeren Bedingungen verhältnismäßig oft Reparaturen an derartigen Aufbauten erforderlich, insbesondere weil die Haftfähigkeit in der Zwischenschicht zwischen dem polymeren Klebstoff und der Aluminiumoberfläche durch Umwelteinflüsse verringert wird.

Bekanntlich zeigen Oberflächen von Strukturelementen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen eine nicht ohne weiteres vorherbestimmbare Haftfähigkeit zu Verbindungsmaterialien, insbesondere bei hoher Feuchtigkeit mit hohem Salzgehalt der Luft. Zur Erhöhung der Haftfähigkeit von Oberflächenschichten von elektroplatierten Aluminiumkörpern ist es bereits bekannt, ein anodische Behandlung in einem sauren Bad durchzuführen, und dann einen Teil der Oxidschicht in einem sauren oder alkalischen Bad vor dem Elektroplattieren aufzulösen (US-PS 1 971 761). Es ist ferner bereits bekannt, die Oberfläche einer Oxidschicht direkt zu elektroplattieren, die durch Anodisieren von Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einer Lösung aus Chromsäure oder Phosphorsäure hergestellt wurde, ohne daß eine Zwischenbehandlung der Oxidschicht erfolgt (US-PS 1 947 981, 2 036 962 und 2 095 519). Bei jedem dieser Verfahren wird die Aluminiumoberfläche für das Elektroplattieren vorbereitet.

Es ist ferner bekannt, anodische Überzüge auszubilden, die verbesserte Hafteigenschaften an Aluminiumoberflächen aufweisen, indem Überzüge auf dem Aluminium durch elektrolytische Behandlung in wässrigen Säurelösungen bei erhöhter Temperatur während einer sehr kurzen Behandlungszeit aufgebracht werden (US-PS 3 672 972). Es ist ferner bekannt, auf einer Aluminiumoberfläche vorhandene Oxide durch Elektrolyse in einem Phosphatbad zu behandeln, um eine Hydratation zu vermeiden. Wenn die anodische Oxidation unter Verwendung von Phosphorsäure durchgeführt wird, ergibt sich eine Pseudoboehmit-Schicht, eine sehr aktive Form von Aluminiumoxid, das in einer sehr dünnen, nicht porösen

-3-
6

und gleichförmigen Schichtung auf der Aluminiumoberfläche ausgebildet wird. Die Eigenschaften derartiger Aluminiumschichten ermöglichen jedoch einen Ausfall in der Oxidstruktur, wenn eine hohe Belastung bei höherer Feuchtigkeit erfolgt. Ferner erfolgt bei diesem bekannten Verfahren nach Beendigung der anodischen Oxidation bei erhöhten Temperaturen eine Nachwirkung, durch die eine Auflösung der Aluminiumoberfläche durch die Phosphorsäure erfolgt. Wenn die Aluminiumoberfläche zu stark aufgelöst wird, ergibt sich ein schlechtes Haftvermögen.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, eine gute Haftfähigkeit auf Oberflächen von Strukturelementen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung zu erzielen, wobei die Zwischenschicht zwischen dem Klebstoff und der Oberfläche des Strukturelements auch bei höherer Luftfeuchtigkeit eine verbesserte Widerstandsfähigkeit aufweist. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung anhaftend verbindbarer Strukturelemente angegeben werden, mit dem verbesserte Eigenschaften der Zwischenschichten erzielt werden können. Es soll eine derartige Behandlung erfolgen, daß einerseits die Ausbildung einer porösen kohärenten Oxidschicht erfolgen kann, und andererseits eine Verringerung der Auflösung von Aluminiumoxid von der Oberfläche nach Beendigung der anodischen Oxidation erzielt werden kann. Die anodische Oxidation soll bei niedrigen Temperaturen durchführbar sein und die Ausbildung von Oxidschichten mit einer Dicke zwischen 500 und 8000 Ångström mit einer porösen Struktur ermöglicht, wobei die Schicht durch den Elektrolyten während der notwendigen Verweilzeit vor dem Abspülen des Elektrolyten aufgelöst wird.

Durch die Erfindung können auf Strukturelementen aus Aluminium stabile poröse Oxidschichten ausgebildet werden, auf denen eine gute Adhäsion bekannter polymerer Klebstoffe erfolgt, so daß auch bei stärkeren Beanspruchungen keine die Haftfähigkeit beeinträchtigende Hydratation auftritt. Bei Versuchen unter hohen Beanspruchungen hat sich gezeigt, daß in der Hauptsache ein kohäsiver Ausfall in der adhäsiven Schicht, aber nicht ein adhäsiver Ausfall in der Oxidschicht oder in der Zwischenschicht zwischen der Klebstoffschicht und der Oxidschicht auftritt. Es

809818/0665

-4-
4

erfolgt eine Oberflächenbehandlung zur Ausbildung einer porösen anodischen Oxidschicht unter Verwendung eines Elektrolyten aus Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 16 und 30°C (60-85°F), vorzugsweise zwischen 18 und 30°C (65-80°F), bei einer Spannung zwischen etwa 10 und 15 Volt während etwa 10-30 Minuten. Durch eine derartige Behandlung kann eine anodische Oxidation sowohl von Aluminiumlegierungen als auch von relativ reinem metallischem Aluminium erfolgen, welche für derartige verklebte Strukturen verwandt werden. Verschiedene Strukturen aus Legierungen und nahezu reinem Aluminium wurden gleichzeitig unter folgenden Bedingungen behandelt:

Temperatur:	21-24°C (70-75°F)
Spannung:	10-15 Volt
Konzentration von H ₃ PO ₄ :	10-12%
Behandlungsdauer:	20-25 Minuten
Verzögerungszeit vor dem Abspülen:	1 1/2-2 Minuten
Spannung zwischen Teil und Lösung:	4-12 Volt

Durch die erwähnten Parameter ergibt sich eine anhaftende poröse Aluminiumoxidschicht, die gut anhaftend mit einer Grenzschicht aus Aluminiumoxid verbunden ist, die ihrerseits gut an der metallischen Aluminiumoberfläche anhaftet. Versuche zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten bei Temperaturen unter etwa 18°C (65°F) führten zu Porenstrukturen mit kleinem Durchmesser oder zu nicht feststellbaren Poren in der Oberfläche des Aluminiumoxids. Deshalb ergibt sich eine geringere Haftung im Vergleich zu Aluminiumoxidschichten, die in Phosphorsäure als Elektrolyt bei Temperaturen zwischen 18 und 30°C (65-80°F) hergestellt wurden.

Temperaturen oberhalb von etwa 30°C ermöglichen eine fortschreitend stärkere Auflösung der Oxidschicht durch die Phosphorsäure, insbesondere nach Beendigung der anodischen Oxidation bis zum Abspülen der Phosphorsäure mit Wasser. Bei Produktionsverfahren sind Verzögerungszeiten von 1 1/2-2 1/2 Minuten normalerweise nicht vermeidbar, weshalb die Temperatur des Elektrolyten auf

809818/0665

~~5~~
8

einem Betrag gehalten werden muß, bei dem eine minimale Auflösung von Aluminiumoxid erfolgt, aber die Ausbildung einer geeignet porösen Struktur ermöglicht.

Durch Anodisieren unter den beschriebenen Bedingungen können verbesserte Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu bekannten Verfahren erzielt werden, bei denen eine Anodisierung mit Chromsäure oder ein Ätzen mit Schwefelsäure und Natriumdichromat erfolgt. Diese Vorteile sollen mit Hilfe eines Versuchs erläutert werden, der in Fig. 7 dargestellt ist, bei dem das Strukturelement einer Atmosphäre mit unterschiedlicher Feuchtigkeit und unterschiedlichem Salzgehalt ausgesetzt wurde. In bekannter Weise hergestellte Strukturelemente aus Aluminium 7075-T6, bei denen eine anodische Oxidation mit Chromsäure erfolgte, fallen an der Zwischenschicht zwischen der Oxidschicht und dem Grundiermaterial nach 2 oder 3 Tagen aus, wenn eine Belastung bei höherer Temperatur und Luftfeuchtigkeit erfolgt. Dagegen zeigt dieselbe Legierung bei einer Behandlung gemäß der Erfindung mit den bevorzugten Parametern bei der anodischen Oxidation keinen Ausfall der Zwischenschicht bei einer Beanspruchung unter den gleichen Bedingungen während 7 Monaten. Wenn bei derartigen Versuchen ein Ausfall erfolgte, handelte es sich um einen kohäsiven Ausfall, wobei der Ausfall in der Klebstoffschicht und nicht in der Zwischenschicht zwischen Klebstoff und Metall auftrat. Deshalb können durch ein Verfahren gemäß der Erfindung Betriebsausfälle weitgehend ausgeschaltet werden, die auf die nicht ausreichende Haftfähigkeit einer derartigen Zwischenschicht zurückzuführen sind.

Der Widerstand gegen Hydratation von gemäß der Erfindung hergestellten Oxidschichten wird als wichtiger Faktor in Verbindung mit der Verbesserung der Haftfähigkeit und dem geringen Reaktionsvermögen mit Wasser angesehen. Verbindungsschichten zwischen Aluminium und Klebstoffen, die Wasser ausgesetzt werden und dann an der Zwischenschicht zwischen Klebstoff und Metall aufgerissen werden, dürften als kohäsive Ausfälle innerhalb der Oxidschicht anzusehen sein, worauf die Annahme zu gründen ist, daß die meisten Ausfälle der Haftfähigkeit adhäsive Ausfälle bei

~~6~~
9

Berührung mit Wasser sind und auf die Schwächung des Oxids durch Hydratation zurückzuführen sind. Es wird ferner davon ausgegangen, daß beim Ausfall von Klebstoff miteinander verbundener Strukturen eine Schwächung des Oxids durch Hydratation erfolgt, die zu einem Bruch führt, wenn die Verbindungsschicht mechanisch belastet wird. Sobald eine Ablösung auftritt, erfolgt eine Korrosion in dem abgelösten Bereich, wodurch eine weitere Zerstörung der Verbindungsschicht erfolgt. Es wurde festgestellt, daß durch anodische Oxidation mit Phosphorsäure von Oberflächen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen bei verhältnismäßig geringeren Temperaturen mit verdünnter Phosphorsäure eine gegen Hydratation beständige Oxidschicht hergestellt werden kann, durch die eine Beeinträchtigung der Haftfähigkeit (Delamination) und eine dadurch mögliche Korrosion verhindert werden können.

Die Bedeutung einer geringen Spannung, einer geringen Temperatur bei der anodischen Oxidation in Phosphorsäure von Aluminiumflächen vor dem Verkleben ist darin zu sehen, daß die Oxidbildung zwangsläufig gesteuert werden kann und sich deshalb eine hohe Zuverlässigkeit ergibt, so daß eine poröse Oxidschicht mit gewünschten physikalischen Eigenschaften hergestellt werden kann, die stabiler bei der Anwesenheit von Wasser als andere anodisch gebildete oder aufgetragene Oxide ist, einschließlich solcher anodisch oxidierten Oxidschichten, die unter Verwendung von Phosphorsäure bei höheren Temperaturen hergestellt wurden. Innerhalb der angegebenen Bereiche können mit dem Verfahren gemäß der Erfindung Strukturelemente aus relativ reinem Aluminium und aus Aluminiumlegierungen vorteilhaft behandelt werden, die miteinander verklebt werden sollen, insbesondere aus Aluminiumlegierungen 2024-T3 und 7075-T6 sowie Legierungen mit einem größeren Aluminiumgehalt. Das Verfahren ist auch auf mit Aluminium überzogene Materialien anwendbar.

Temperaturen von mehr als etwa 30°C (85°F) in Lösungen von Phosphorsäure verursachen, daß die Auflösungsrate der Oxidschicht die Rate annähert oder überschreitet, mit der diese gebildet wird, so daß die Oxidschicht im Ergebnis entfernt wird, insbesondere nach Beendigung des Stromdurchgangs bei der anodi-

809818/0665

schen Oxidation. Bei Produktionsverfahren gemäß der Erfindung ist es erforderlich, daß ein Verzögerungszeit bis zu etwa 2 bis 2 1/2 Minuten zwischen dem Abschalten der Spannung und dem Abspülen zum Entfernen der Phosphorsäure erforderlich ist. Während dieser Zeitspanne wird das Auflösen der Oxidoberfläche bei erhöhten Temperaturen sehr stark, weshalb die Temperatur unter 30°C (85°F) gehalten wird, normalerweise zwischen 18 und 30°C (65 und 80°F), um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Versuche mit einer Behandlung in Phosphorsäure bei Temperaturen oberhalb 30°C führen zu unregelmäßigen Oxidschichten und häufig zum Ausfall der schließlichen Verbindungsstruktur. Beträchtliche Aluminiummengen in der Elektrolytlösung aus Phosphorsäure können einen Niederschlag von Aluminiumoxid in anderer Form führen, welche Schichten als Pseudoboehmit-Schichten (US-PS 3 672 972 und 3 714 001) bezeichnet werden. Die Bedingungen, unter denen derartige Schichten ausgebildet werden und die Bedingungen, unter denen stabile Oxidschichten gemäß dem Verfahren der Erfindung ausgebildet werden können, ändern sich mit der Temperatur, der Säurekonzentration und der Aluminiumkonzentration. Im allgemeinen erfolgt bei einer anodischen Oxidation mit Phosphorsäure bei Temperaturen oberhalb etwa 35°C (95°F) bei den bekannten Verfahren (US-PS 3 672 972 und 3 714 001) die Ausbildung einer Pseudoboehmit-Schicht. Derartige Temperaturen führen auch zu einer zu starken Auflösung von porösem Aluminiumoxid, weshalb die bekannten Verfahren zur Lösung der Aufgabe der Erfindung nicht geeignet sind. Es ist wichtig, die Temperatur unter etwa 30°C zu halten, damit konsistente und reproduzierbare Aluminiumoxidschichten der hier beschriebenen Art ausgebildet werden können. Bei geringeren Temperaturen können beträchtliche Mengen von Aluminium in dem Elektrolyt vorhanden sein, ohne daß dadurch eine Pseudoboehmit-Schicht ausgebildet wird, und irgendeine Aluminiumoxidschicht ist nicht eine derartige ungeeignete Schicht, sondern eine poröse, gegen Hydratation beständige Struktur, die zum Verkleben von Aluminiumstrukturen geeignet ist. Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird eine säulenartige, eng anhaftende Aluminiumoxidschicht durch Oxidation der Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminiumoxidschicht ausgebildet. Diese Schicht hat

809818/0665

~~8~~
11

eine Dicke zwischen 500 und 8000 Ångström, wobei die Poren einen Durchmesser zwischen 300 und 1000 Ångström und eine Tiefe von etwa 400-7500 Ångström aufweisen, welche sich in die Schicht erstreckt. Durch diese Poren ergeben sich viele zusätzliche Haftstellen, da eine größere spezifische Oberfläche vorhanden ist und eine verbesserte mechanische Verankerung zwischen dem Klebstoff und dem Aluminiumoxid möglich ist.

Anhand der Zeichnung soll die Erfindung beispielsweise näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Fließbild zweier bekannter Verfahren zur Behandlung von miteinander zu verklebenden Aluminiumoberflächen;

Fig. 2 ein schematisches Fließbild zur Erläuterung des Verfahrens gemäß der Erfindung;

Fig. 3 eine graphische Darstellung der Ergebnisse von Versuchen mit Strukturelementen, die nach dem bekannten Verfahren gemäß Fig. 1 bzw. nach dem Verfahren der Erfindung gemäß Fig. 2 hergestellt wurden;

Fig. 4 eine Fig. 3 entsprechende graphische Darstellung bei geringeren Versuchstemperaturen;

Fig. 5 eine graphische Darstellung von Vergleichsversuchen, welche eine Rißbildung bei Belastung betreffen;

Fig. 6 eine graphische Darstellung von Vergleichsversuchen bei unterschiedlichen Bedingungen bei dem betreffenden Herstellungsverfahren;

Fig. 7 eine schematische Darstellung von zwei verklebten Strukturelementen, die zur Erläuterung eines Prüfverfahrens dient;

Fig. 8 eine schematische Darstellung von zwei überlappenden verklebten Strukturelementen, die zur Erläuterung eines weiteren Prüfverfahrens dient; und

Fig. 9 eine graphische Darstellung zur Erläuterung von durchgeführten Vergleichsversuchen.

Fig. 1 zeigt zwei bekannte Verfahren, bei denen ein Strukturelement aus Aluminium zur Vorbereitung der Oberflächenbehandlung zunächst entfettet und gereinigt wird. Das verwandte alkalische Reinigungsmittel wird mit heißem Wasser abgespült und die Oberfläche wird dann deoxidiert, durch Benetzung mit einem Ätzmittel wie Natriumdichromat in Schwefelsäure. Bekannten Deoxidationsmitteln dieser Art wird Salpetersäure zugesetzt. Das Aluminium wird mit dieser Lösung bei einer Temperatur zwischen 18 und 32°C (65-90°F) in einer Zeitspanne behandelt, die zur Deoxidation der Aluminiumoberfläche ausreicht.

Wenn jedoch das angelieferte Strukturelement aus Aluminium ausreichend sauber ist und eine dünne anhaftende Oxidschicht aufweist, ist eine derartige Deoxidation nicht erforderlich.

Die gegebenenfalls deoxidierte Oberfläche wird mit kaltem Wasser abgespült, wonach eine anodische Oxidation unter Verwendung von Chromsäure als Elektrolyt erfolgt. Die Konzentration der Chromsäure beträgt etwa 5 Gewichtsprozent Chromsäure in Wasser.

Die anodische Oxidation der Aluminiumoberfläche erfolgt bei 35°C mit einer Spannung von etwa 40 Volt, um eine Oxidschicht von etwa 20000 bis 30000 Ångström Dicke auszubilden. Die Chromsäure wird von der Oberfläche des Aluminiums abgespült und es erfolgt eine Trocknung, bevor der Klebstoff aufgetragen wird.

Bei der Durchführung des in Fig. 1 wahlweise enthaltenen Ätzverfahrens erfolgt das Ätzen bei einer Temperatur von etwa 60-71°C.

Es wird ein Grundierstoff wie Epoxyharz aufgetragen, das bei 121°C erhärtet und als Korrosionsschutz für blanke Metalloberflächen geeignet ist.

Ein Klebstoff wie modifiziertes Epoxyharz wird dann auf die grundierte Aluminiumoberfläche aufgetragen. Es sind eine Reihe von modifizierten Epoxyharzen bekannt und im Handel verfügbar, die zu diesem Zweck verwendbar sind.

Fig. 2 zeigt ein Fließbild des Verfahrens gemäß der Erfindung, bei dem ein Strukturelement aus Aluminium wie bei dem bekannten Verfahren in Fig. 1 zunächst entfettet und gereinigt und erforderlichenfalls auch deoxidiert wird. Danach erfolgt eine anodische Oxidation bei niedriger Temperatur in einer Lösung aus Phosphorsäure. Nach dem Entfernen des Strukturelements aus dem Elektrolyt aus Phosphorsäure erfolgt ein Abspülen mit Wasser innerhalb von 1 bis 2 1/2 Minuten nach Beendigung der Oxidation. Die folgende Tabelle enthält Beispiele für die Bedingungen, unter denen die anodische Oxidation erfolgt.

Tabelle I

	Temperatur (°C)	Spannung (Volt)	Zeit (Min.)	Konzentration H_3PO_4
Möglicher Bereich	18-30	1-50	5-60	1,5-50%
Bevorzugter Bereich	18-23	3-25	10-30	3-20%
Günstigster Bereich	21-23	10-15	20-25	10-12%

Durch anodische Oxidation unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Oberflächenschicht mit verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu den in Verbindung mit Fig. 1 beschriebenen bekannten Verfahren. Die erzielbaren Vorteile sollen noch anhand der Fig. 7 und 8 und der Versuchsergebnisse in den Fig. 3-6 und Fig. 9 erläutert werden.

Beispiel I

Fig. 3 zeigt Ergebnisse von Vergleichsversuchen mit Strukturelementen, die nach dem bekannten Verfahren in Fig. 1 bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Fig. 2 behandelt wurden, bei Verwendung unterschiedlicher Klebstoffe aus Epoxyharz zur Herstellung inner aus Strukturelementen zusammengesetzten Einheit. Alle Proben wurden zunächst in folgender Weise gereinigt:

1. Es erfolgte eine Entfettung durch Trichloräthylen enthaltenden Dampf während 3 Minuten bei 88°C.
2. Es erfolgte eine Reinigung mit einem alkalischen Reinigungsmittel während etwa 10 Minuten.
3. Die Aluminiumoberfläche wurde dann mit heißem Wasser während 5 Minuten abgespült.
4. Es erfolgte eine Ätzung in einem Desoxidationsmittel aus Natriumdichromat und Schwefelsäure während 10 Minuten bei 55°C.
5. Die Oberfläche wurde dann mit kaltem Wasser während 5 Minuten abgespült.

Die eine Hälfte der Strukturelemente wurde dann getrocknet und mit BR 127 (bei 121°C härtendes korrosionsbeständiges Epoxyharz, hergestellt von der Fa. American Cyanamide) grundiert. Die andere Hälfte der Strukturelemente wurde in 3%iger Phosphorsäure bei 23°C während 10 Minuten bei einer angelegten Spannung von 5 Volt anodisch oxidiert. Danach wurde abgespült und getrocknet, und dann das Epoxyharz BR 127 als Grundierstoff aufgetragen.

Die beiden Hälften wurden dann in 3 Untergruppen von Strukturelementen unterteilt und jeweils mit den folgenden Klebstoffen überzogen:

Tabelle II

<u>Bezeichnung</u>	<u>Material</u>
FM 123-2	Modifiziertes Epoxyharz, Aushärttemperatur 121°C, Hersteller American Cyanamide
AF 126	Modifiziertes Epoxyharz, Aushärttemperatur 121°C, Hersteller Minnesota Mining and Manufacturing
Hysol 9628	Modifiziertes Epoxyharz, Aushärttemperatur 121°C, Hersteller Hysol Division, Dexter Corporation

Die Strukturelemente wurden dann in der in Fig. 8 dargestellten Weise verklebt und es wurde eine Zugspannung (in Richtung der Pfeile an den gegenüberliegenden Endflächen) von 123 kg/cm^2 ausgeübt, während die Einheiten in eine Lösung eingetaucht waren, die 3,5% Natriumchlorid enthielt und eine Temperatur von 60°C hatte. In allen Fällen ergaben die in Phosphorsäure anodisch oxidierten Strukturelemente beträchtlich bessere Ergebnisse als diejenigen, die nach den bekannten Verfahren hergestellt waren. Von besonderem Interesse ist die Art des Ausfalls. Nach dem bekannten Verfahren behandelte Strukturelemente zeigten in der Hauptsache einen Ausfall des Klebstoffs in der Zwischenschicht zwischen dem Klebstoff und dem Metall, während die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung behandelten Strukturelemente im allgemeinen keinen Ausfall dieser Art zeigten, sondern in der Hauptsache ein kohäsiver Ausfall in dem Klebstoff selbst auftrat.

Beispiel II

Es erfolgten Vergleichsversuche bei einer Scherspannung von 193 kg/cm^2 , während die Einheiten in eine Lösung eingetaucht waren, die 3,5% Natrium enthielt und eine Temperatur von 23°C hatte. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 für Einheiten dargestellt, die entsprechend den in Fig. 3 beschriebenen Einheiten hergestellt wurden. Nach den bekannten Verfahren hergestellte Versuchskörper fielen innerhalb eines Tages nach Beginn des Versuchs aus. Bei Versuchskörpern aus Strukturelementen, die in 3%iger Phosphorsäure bei 21°C während 10 Minuten und bei 5 Volt Spannung vorbehandelt wurden, zeigten eine wesentlich bessere Widerstandsfähigkeit. Vier von fünf Versuchskörpern, die mit AF 126 verklebt waren, und alle Versuchskörper, die mit Hysol 9628 verklebt waren, fielen auch nach 30 Tagen Versuchsdauer nicht aus.

B ispi l III

Tabelle III zeigt die Versuchsergebnisse bei einer Temperatur von 49°C (120°F) bei 100% relativer Feuchtigkeit für einen Versuchskörper mit der in Fig. 7 dargestellten Struktur. Das Material war 7075-T6 CLAD, grundiert mit Epoxyharz D und überzogen mit Epoxyharz C als Klebstoff. Die Tabelle zeigt den Einfluß der Temperatur einer 8%igen und 12%igen Phosphorsäurelösung auf die Stabilität der Haftverbindung. Sehr gute Ergebnisse wurden erzielt, aus denen hervorgeht, daß weniger als 7,6 mm Risßbildung nach 60 Tagen Beanspruchung auftraten. Die Versuchskörper F-1 und F-5 zeigten ein größeres Ausmaß an Klebstoffausfall bei anodischer Oxidation bei 16°C (60°F), woraus hervorgeht, daß es sich dabei um eine Grenztemperatur für die anodische Oxidation handelt, wenn es sich um reines oder nahezu reines Aluminium oder um eine Aluminiumverkleidung handelt.

Tabelle III

Probe	Anfängliche Rißlänge	Versuchsdauer					Ausfallart
		1 h	24 h	4 Tage	10 Tage	60 Tage	
8% H ₃ PO ₄	F1-1	1,41	1,56	1,63	1,73	1,73	60% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,33	1,50	1,50	1,50	1,50	90% "
16°C	-3	1,34	1,51	1,51	1,51	1,65+	90% "
	-4	1,35	1,54	1,54	1,54	1,54+	90% "
	-5	1,34	1,55	1,60	1,60	1,60+	90% "
Mittelwert		1,35	1,53	1,56	1,58	1,61	
8% H ₃ PO ₄	F2-1	1,47	1,61	1,66	1,66	1,66	95% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,35	1,53	1,59	1,59	1,59	98% "
21°C	-3	1,32	1,50	1,50	1,50	1,60+	98% "
	-4	1,36	1,52	1,58	1,58	1,58+	98% "
	-5	1,36	1,53	1,61	1,69	1,69+	98% "
Mittelwert		1,37	1,54	1,59	1,59	1,61	

809818/0665

2705652

Tabelle III (Fortsetzung)

Probe	Anfängliche Rißlänge	Versuchsdauer					Ausfallart
		1 h	24 h	4 Tage	10 Tage	60 Tage	
8% H ₃ PO ₄ Neue Lösung 30°C	F3-1	1,42	1,56	1,65	1,65	1,65	100% kohäsiv
	-2	1,38	1,50	1,50	1,50	1,50	100% "
	-3	1,31	1,47	1,55	1,55	1,55+	100% "
	-4	1,36	1,45	1,53	1,53	1,58+	100% "
	-5	1,39	1,51	1,57	1,57	1,57+	100% "
	Mittelwert	1,37	1,50	1,56	1,56	1,57	
8% H ₃ PO ₄ Neue Lösung 35°C	F4-1	1,43	1,55	1,55	1,55	1,59	90% kohäsiv
	-2	1,30	1,43	1,49	1,49	1,49	98% "
	-3	1,35	1,48	1,57	1,57	1,57+	98% "
	-4	1,32	1,43	1,46	1,46	1,46+	98% "
	-5	1,34	1,45	1,53	1,53	1,60+	98% "
	Mittelwert	1,35	1,47	1,52	1,52	1,54	

Tabelle III (Fortsetzung)

Probe	Anfängliche Risslänge	Versuchsdauer					Ausfallart
		1 h	24 h	4 Tage	10 Tage	60 Tage	
12% H_3PO_4	F5-1	1,44	1,53	1,67	1,67	1,67	75% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,33	1,33	1,58	1,56	1,56	80% "
16°C	-3	1,30	1,36	1,41	1,51	1,51+	80% "
	-4	1,36	1,36	1,43	1,59	1,59+	80% "
	-5	1,37	1,37	1,51	1,51	1,51+	80% "
Mittelwert		1,35	1,39	1,48	1,57	1,57	
12% H_3PO_4	F6-1	1,39	1,47	1,55	1,55	1,55	98% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,36	1,44	1,54	1,54	1,54	100% "
21°C	-3	1,35	1,42	1,51	1,56	1,56+	100% "
	-4	1,32	1,38	1,45	1,52	1,52+	100% "
	-5	1,32	1,39	1,53	1,53	1,53+	100% "
Mittelwert		1,35	1,42	1,52	1,54	1,54	

809818/0665

- 19 -

2705652

Tabelle III (Fortsetzung)

Probe	Anfängliche Rißlänge	Versuchsdauer					Ausfallart
		1 h	24 h	4 Tage	10 Tage	60 Tage	
12% H_3PO_4	F7-1	1,53	1,60	1,68	1,68	1,68	95% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,45	1,53	1,53	1,53	1,53	95% "
30°C	-3	1,41	1,48	1,53	1,55	1,57	95% "
	-4	1,43	1,48	1,48	1,48	1,50	95% "
	-5	1,45	1,52	1,52	1,52	1,52	95% "
Mittelwert		1,45	1,52	1,55	1,55	1,56	
12% H_3PO_4	F8-1	1,48	1,57	1,64	1,71	1,71	100% kohäsiv
Neue Lösung	-2	1,41	1,47	1,56	1,56	1,56	100% "
35°C	-3	1,40	1,49	1,58	1,64	1,64	100% "
	-4	1,38	1,44	1,52	1,60	1,60	100% "
	-5	1,44	1,53	1,59	1,59	1,59	100% "
Mittelwert		1,42	1,50	1,58	1,62	1,62	

809818/0665

2705652

20.

Um die optimalen Bedingungen zu bestimmen, wurden zahlreiche Proben aus mit Aluminium 7075-T6 platierte Bleche mit 152 mm Kantenlänge und 1,5 mm Dicke mit einer Lösung von Amchem 7-17 (eine Salpetersäure enthaltende Lösung, erhältlich von der Firma Amchem Products, Inc., Ambler, Pennsylvania), vorbehandelt. Diese Lösung dient als Ätzmittel für Aluminium bei Raumtemperatur. Nach dem Ätzen mit dieser Lösung wurden vier Bleche entsprechend den Angaben in Tabelle IV anodisch oxidiert und für das Verkleben durch Absprühen der Lösung von der Oberfläche und durch Trocknen der Oberfläche bei 60°C während 10 Minuten vorbereitet. Als Grundierstoff wurde BR 127 aufgetragen und die Bleche wurden mit Hysol 9628 verklebt. Das Epoxyharz wurde mit einer Dicke von 0,25 mm aufgetragen. Zehn 25 mm breite Stücke wurden jeweils von jeder zusammengeklebten Einheit abgesägt. Sechs Versuchskörper in jeder Einheit wurden in siedendem Wasser erhitzt und das Ausmaß der Risbildung wurde nach 1, 4 und 24 Stunden für Versuchskörper in der in Fig. 7 dargestellten Ausführungsform gemessen. Die restlichen vier Probekörper wurden bei einer Temperatur von 32°C mit einer 5%igen Salzlösung besprüht, wonach die Vergrößerung der Rißlänge gemessen wurde. Die Versuchsergebnisse für den Versuch mit siedendem Wasser (Epoxyharz D und Epoxyharz C) sind in Tabelle V enthalten, während Tabelle VI den Sprühversuch bei 32°C betrifft. Die durchschnittliche Rißausbreitung und die Art des Ausfalls bei dem Versuch mit siedendem Wasser zeigen, daß die Rißausbreitung weniger als 20 mm nach 24 Stunden Belastung betrug. Einige Versuchskörper, die in 3%iger Phosphorsäure bei 18°C während 10 Minuten (vergl. Proben A1 und A2) behandelt wurden, zeigten einen adhäsiven Ausfall. Alle anderen Ausfälle waren kohäsiv oder traten im Zentrum der Verbindung auf.

Das Gewicht der Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid lag zwischen $15 \cdot 10^{-3}$ und $47 \cdot 10^{-3}$ mg/cm². Es wurde kein Zusammenhang zwischen dem Gewicht der Oberflächenschicht und der Stabilität der Haftverbindung festgestellt.

Die Versuchsergebnisse beim Besprühen mit 5%iger Salzlösung bei 35°C sind in Tabelle VI enthalten. Bei Fortsetzung der Versuche

.. ergaben sich mehr Ausfälle als bei dem Siederversuch. Diese Ergebnisse dürften aber vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die Probekörper mit Aluminium platiert waren und wegen der Plattierung insbesondere galvanische Korrosionseffekte auftraten.

Tabelle IV

	H_3PO_4 (Konz.)	Spannung (Volt)	Temp. (°C)	Zeit (Min.)
	10%	10	23	20
	7%	5	21	10
	17%	15	30	30
	3%	5	18	10
Probe A1	3	5	18	10
A2	3	15	18	10
A3	3	5	18	30
A4	3	15	18	30
A5	3	5	30	10
A6	3	15	30	10
A7	3	5	30	30
A8	3	15	30	30
A9	17	5	30	10
A10	17	15	30	10
A11	17	5	30	30
A12	17	15	30	30
A13	17	5	18	10
A14	17	15	18	10
A15	17	5	18	30
A16	17	15	18	30

Tabelle v

Probe	Gewicht des Überzugs ² (mg/0,09m ²)	Anfänglicher Riß (mm)	Erhitzung			Ausfallart
			1 h	4 h	24 h	
A1	16,8	18	29	33	42	50% adh.
A2	28,0	20	29	34	40,5	50% "
A3	21,2	20	29,5	33	40	100% koh.
A4	46,8	20	30	33,5	40	100% "
A5	15,6	20	29	32,5	39	100% "
A6	30,8	20	30,5	34,5	39	100% "
A7	16,0	20	29,5	33	40	100% "
A8	33,2	20	30	34	38	100% "
A9	14,4	20	30	34	38	100% "
A10	35,2	20	30	34	38	100% "
A11	18,4	20	28	34	39	100% "
A12	17,2	20	29,5	33	40	100% "
A13	21,6	20	28	33	37,5	100% "
A14	38,8	20	29	35	38	100% "
A15	45,2	20	28,5	33	39	100% "
A16	29,2	20	29,5	34	39	100% "

Tabelle VI

Versuch No.	Anfängliche Rißlänge (mm)	Vergrößerung der Rißlänge					Ausfallart
		7 Tage	34 Tage	66 Tage	140 Tage	190 Tage	
A1	20	22	23	23	25	37	90% adh.
A2	20	51	57	62	67	67	50-100% adh.
A3	21	23	27	28	30	35	20- 90% "
A4	20	23	25	25	25	39	10-100% "
A5	20	22	23	24	24	78	100% "
A6	20	22	23	24	28	48	25-100% "
A7	20	23	24	25	25	25	100% koh.
A8	18	21	22	23	23	23	90-100% koh.
A9	20	23	24	25	25	25	90-100% "
A10	20	23	25	25	26	25	90-100% "
A11	20	22	24	25	25	25	90-100% "
A12	20	22	25	25	25	25	90-100% "
A13	20	22	38	38	61	77	100% adh.
A14	20	22	38	68	71	77	100% "
A15	20	22	23	24	24	24	100% koh.
A16	20	23	24	24	25	25	100% "

Beispiel V

Es wurden Scherversuche an zusammengesetzten Probekörpern durchgeführt, deren Strukturelemente unter unterschiedlichen Bedingungen anodisch oxidiert wurden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VII enthalten. Die Probekörper wurden in einer 3,5%-igen Natriumchloridlösung mit 60°C angeordnet und mit einer Scherspannung von 120 kg/cm² beansprucht. Die anfängliche Scherfestigkeit betrug 365,6 kg/cm² ± 14 kg/cm² und der Ausfall war 100% kohäsiv bei allen Proben. Bei einer aufrechterhaltenen Spannung von 120 kg/cm² fielen die meisten Proben nach 20-200 Stunden aus. Die Proben, die in 17%iger Phosphorsäure bei 38°C und 3 Volt Spannung (Versuch A6) vorbehandelt wurden, zeigten eine verhältnismäßig geringe Haftfestigkeit und fielen nach weniger als 23 Stunden mit einem zwischen 40 und 50%igen kohäsiven Ausfall aus. Dies führt dazu, daß während der anodischen Oxidation zu viel Oxid gelöst wird, so daß die gewünschte Oxidschicht nicht aufgebaut werden kann. Deshalb führen höhere Temperaturen zu einer schlechten Ausbildung der Oxidschicht und damit zu einer schlechteren Haftfähigkeit.

Dem Versuch A6 entsprechende Probekörper wurden einem Bruchtest unterzogen, bei dem sich eine vollständige Trennung des Klebstoffs von der Aluminiumoberfläche in weniger als 24 Stunden ergab. Die Versuchskörper des Versuchs A1 fielen nach 22 Tagen Belastung aus. Alle nach den Verfahren gemäß A3, A4 und A7 hergestellten Versuchskörper besaßen eine sehr gute Stabilität mit weniger als 5 mm Vergrößerung der Rißlänge nach 125 Tagen Beanspruchung durch die aufgesprühte Salzlösung. Diese Prüfversuche zeigen, daß das Verfahren gemäß der Erfindung die Herstellung einer stabilen Haftoberfläche bei Anwendung großer Bereiche der Säurekonzentration, der Spannung und der Temperatur ermöglicht. Dagegen wird eine geringere Haftfestigkeit erzeugt, wenn Temperaturen oberhalb etwa 30°C (85°F) oder unter 18°C (65°F) verwandt werden. Folgende Parameter werden als optimal angesehen:

Orthophosphorsäure:

10 Gewichtsprozent

Spannung:

10 Volt

Zeit:

20 Minuten

Temperatur:

23°C

Abspül-Verzögerungszeit:

1,0-2,5 Minuten

Tabelle VII

Behandlung	No.	Scherspannung (kg/cm ²)	Ausfallzeit (h)	Ausfallart (kohäisiv)
H ₂ SO ₄ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O 66°C, 10 Min.	A2-1-8		2,5	30%
	A2-1-9		1	30%
	A2-1-10		7	50%
	A2-1-19		2	40%
3% H ₃ PO ₄ , 5 Volt, 21°C, 10 Min.	A-1-1	372		100%
	A-1-4	380		100%
	A-1-2		53	90%
	A-1-3		58	95%
	A-1-5		34	95%
3% H ₃ PO ₄ , 25 Volt, 38°C, 10 Min.	A-2-1	365		100%
	A-2-4	368		100%
	A-2-2		111-127	95%
	A-2-3		75	100%
	A-2-5		107	100%

-28-

2705652

809818/0665

Tabelle VII (Fortsetzung)

Behandlung	No.	Scherspannung (kg/cm ²)	Ausfallzeit (h)	Ausfallart (kohäsitiv)
3% H ₃ PO ₄ , 25 Volt, 21-24°C, 30 Min.	A-3-1	373		100%
	A-3-4	384		100%
	A-3-2		288	95%
	A-3-3		240	95%
	A-3-5		121	95%
3% H ₃ PO ₄ , 5 Volt, 38°C, 30 Min.	A-4-1	365		100%
	A-4-4	367		100%
	A-4-2		71	100%
	A-4-3		74-96	100%
	A-4-5		52-68	100%
17% H ₃ PO ₄ , 25 Volt, 24°C, 10 Min.	A-5-1	374		100%
	A-5-4	380		100%
	A-5-2		192	100%
	A-5-3		37	100%
	A-5-5		62-78	100%

29.

2705652

Tabelle VII (Fortsetzung)

Behandlung	No.	Scherspannung (kg/cm ²)	Ausfallzeit (h)	Ausfallart (kohäsiiv)
17% H ₃ PO ₄ , 2,5-3,0 Volt, 38°C, 10 Min.	A-6-1	367		100%
	A-6-4	377		100%
	A-6-2		7-23	40%
	A-6-3		7-23	50%
	A-6-5		2-17	50%
17% H ₃ PO ₄ , 5 Volt, 22°C, 30 Min.	A-7-1	367		100%
	A-7-4	370		100%
	A-7-2		39-55	100%
	A-7-3		8-24	100%
	A-7-5		26	100%
17% H ₃ PO ₄ , 5 Volt, 22,5°C, 10 Min.	7A-7-1	373		100%
	7A-7-4	374		100%
	7A-7-5		264	95%
H ₂ SO ₄ -Na ₂ CR ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 65°C, 10 Min.	7B-1-1	379		100%
	7B-1-4	385		100%
3% H ₃ PO ₄ , 5 Volt, 21°C, 10 Min.	7B-2-1	390		100%
	7B-2-4	390		100%

30 -

2705652

809818/0665

Beispiel VI

Platten aus einer Aluminiumlegierung 2024-T3 (Legierung mit 4,5% Kupfer, etwa 0,6% Mangan und etwa 1,5% Magnesium) wurden in einer 10%igen Phosphorsäure bei 10 Volt während 20 Minuten und bei 21°C anodisch oxidiert. Die Oberflächen wurden mit dem Grundierstoff BR 127 überzogen und die Platten wurden mit dem Epoxyharz AF 126 verklebt. Ferner wurden identische Platten mit $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-2H}_2\text{O}$ vorbehandelt und zu entsprechenden Versuchskörpern verklebt. Die Versuchskörper, die nach den beiden unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, wurden mit einer 5%igen Salzlösung bei einer Temperatur von 35°C besprüht, wobei die Haftverbindung unter eine anfänglich hohe Spannung versetzt wurde, und in einem gespannten Zustand während einer längeren Zeitspanne gehalten wurde. Nach Ablauf von 70 Tagen fielen die nach den bekannten Verfahren geätzten Probekörper adhäsiv entlang der gesamten Länge der Verbindungsschicht aus. Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Probekörper zeigten dagegen keinen adhäsiven Ausfall nach einer Belastung während 18 Monaten. Ein Riß entsprechend einem kohäsiven Ausfall erstreckte sich entlang etwa 12 mm der Verbindungsschicht, vollständig innerhalb der Klebstoffschicht.

Beispiel VII

Um den Einfluß höherer Temperaturen und der Verzögerungszeit zwischen Beendigung der anodischen Oxidation und dem Abspülen der Phosphorsäure zu bestimmen, wurden mehrere Versuche bei 35°C und 38°C durchgeführt. Es ergaben sich Grenzwerte unter idealisierten Laboratoriumsbedingungen bei diesem Versuch, wobei viele Versuche einen Ausfall zeigten, wenn die Verzögerungszeit größer als 30 Sekunden war. Entsprechende Versuchsergebnisse sind in Tabelle VIII enthalten.

Tabelle VIII

Versuch No.	Anodische Oxidation	Verzögerungszeit	Spannung (Volt)	Polarisations-test	Klebstoffband-test
B-1	35°C, $10 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 5 Min.	10-15 Sek.	7	M	+
B-2			7	M	+
B-3			6,6	M	+
B-4	35°C, $5 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 10 Min.	10-15 Sek.	3,2	N	-
B-5		30 Sek.	3,6	M	-
B-6		1 Min.	3,4	M	-
B-7	38°C, $5 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 10 Min.	10-15 Sek.	2,4	M	-
B-8	35°C, $10 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 5 Min.	30 Sek.	6,6	M	+
B-9		30 Sek.	6,6	M	+
B-10		45 Sek.	6,6-6,8	M	-
B-11		1 Min.	6,6-6,8	M	-
B-12		1,5 Min.	6,6-6,8	M	-
B-13		10-15 Sek.	9,9	+	+
B-14		10-15 Sek.	9,8	+	+
B-15		10-15 Sek.	9,2	+	+
B-16		10-15 Sek.	2,4	M	-

-32-

2705652

-22-

809818/0665

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Versuch No.	Anodische Oxidation	Verzögerungs- zeit	Spannung (Volt)	Polarisations- test	Klebstoff- bandtest
B-17	35°C, $5 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 10 Min.	30 Sek.	2,5	M	-
B-18		1 Min.	2,2	M	-
B-19	38°C, $5 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 10 Min.	10-15 Sek.	1,6	-	-
B-20	35°C, $10 \cdot 10^{-3}$ A/ cm ² , 5 Min.	30 Sek.	9,4	+	+
B-21		30 Sek.	9,4	+	+
B-22		45 Sek.	9,6	Spuren	+
B-23		1 Min.	9,6	M	+
B-24		1,5 Min.	9,6	-	+

-33-

2705652

-8-

609818/0665

Beispiel VIII

Es wurden Versuche unter Produktionsbedingungen bei einer Temperatur von $29,5^{\circ}\text{C}$, einer Säurekonzentration von 14% sowie einer Spannung von 15 Volt während 20 Minuten durchgeführt. Die Verzögerungszeit zwischen dem Abschalten der Spannung und dem Abspülen der Phosphorsäure betrug $2\frac{1}{2}$ Minuten. Derart behandelte Probekörper zeigten einen gelegentlichen Ausfall, weshalb dieses Verfahren für Produktionszwecke nicht geeignet scheint. Die Ausfälle wurden durch zu starke Auflösung des Aluminiumoxids verursacht, bevor die Phosphorsäure durch Abspülen entfernt werden konnte.

Beispiel IX

Es wurde ein Verfahren unter Produktionsbedingungen bei 16°C (60°F) durchgeführt, wobei 12%ige Phosphorsäure und eine Spannung von 20 Volt verwandt wurden. Die Behandlungsdauer betrug 20 Minuten und die Verzögerungszeit etwa $2\frac{1}{2}$ Minuten zwischen dem Abschalten der Spannung und der Beendigung des Abspülens der Phosphorsäure. Es traten zahlreiche Ausfälle auf, weil die Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid keine poröse Struktur besaß.

Beispiel X

Unter Produktionsbedingungen wurde das Verfahren gemäß der Erfindung mit folgenden Parametern durchgeführt:

Temperatur:	$21-24^{\circ}\text{C}$ ($70-75^{\circ}\text{F}$)
Konzentration der Phosphorsäure:	12-12%
Spannung:	10-15 Volt
Lösungspotential:	4-12 Volt
Dauer:	20-25 Minuten
Verzögerungszeit vor dem Abspülen:	2 bis $2\frac{1}{2}$ Minuten

~~32~~-
35

2705652

Bei aus Aluminiumkörpern und aus Aluminiumlegierungskörpern nach dieser Behandlung verklebten Struktureinheiten wurde eine ausgezeichnete Haftfähigkeit erzielt.

809818/0665

-36-

Leerseite

2705652 -41-

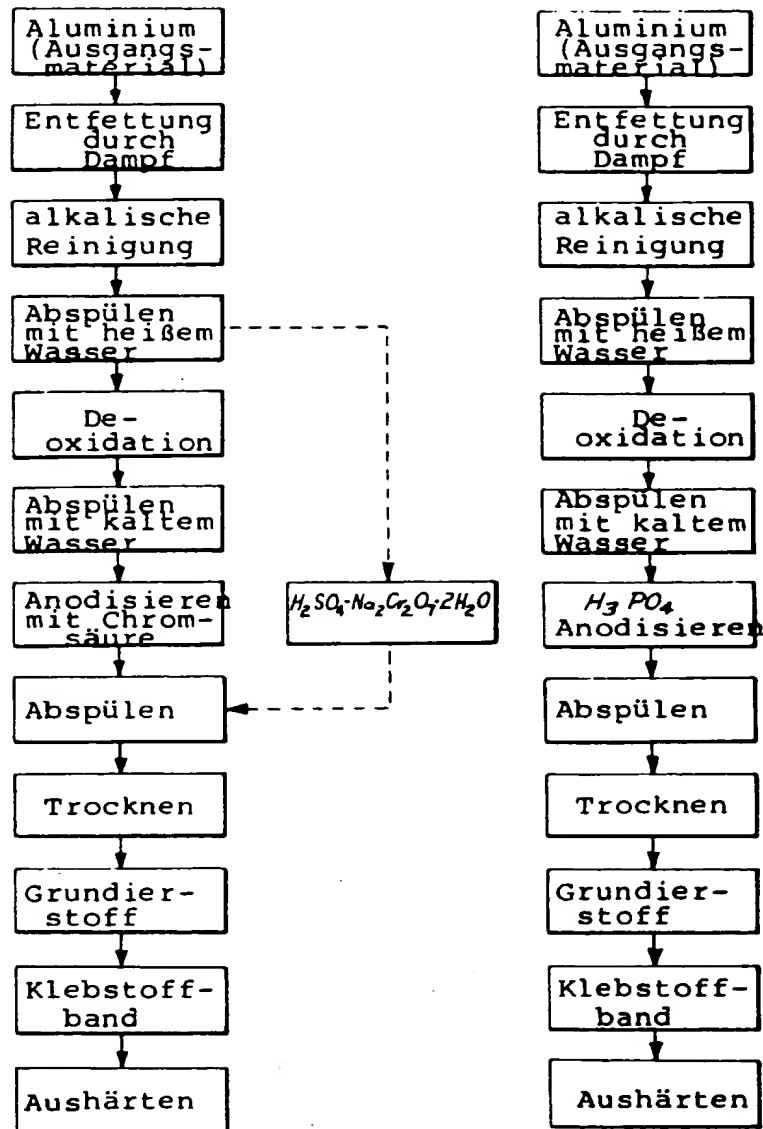
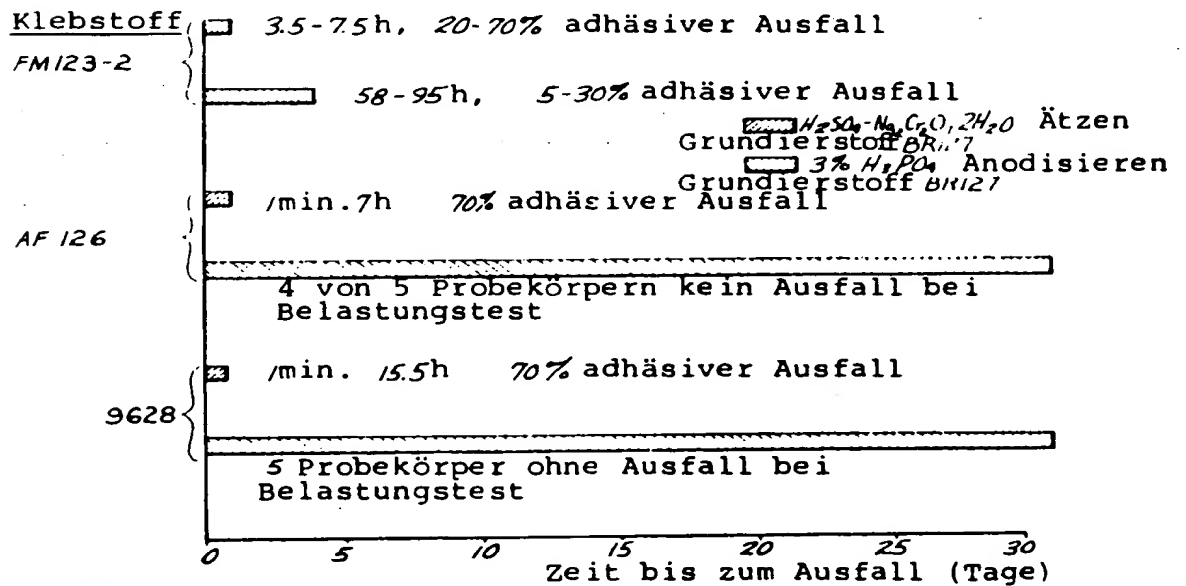
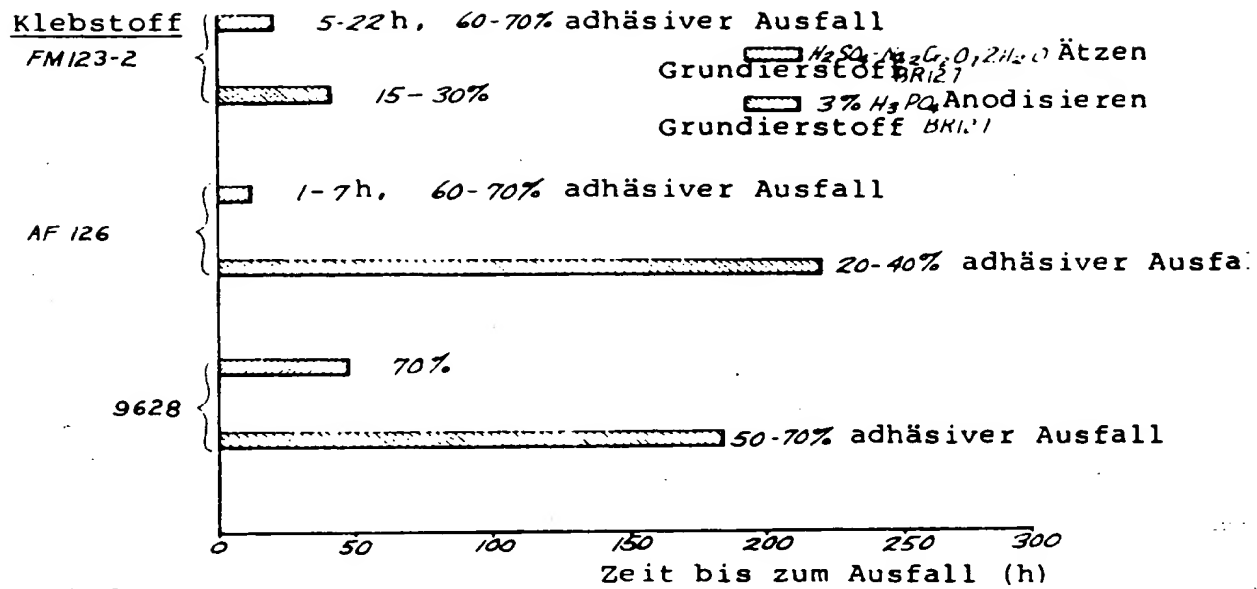


Fig. 1

Fig. 2



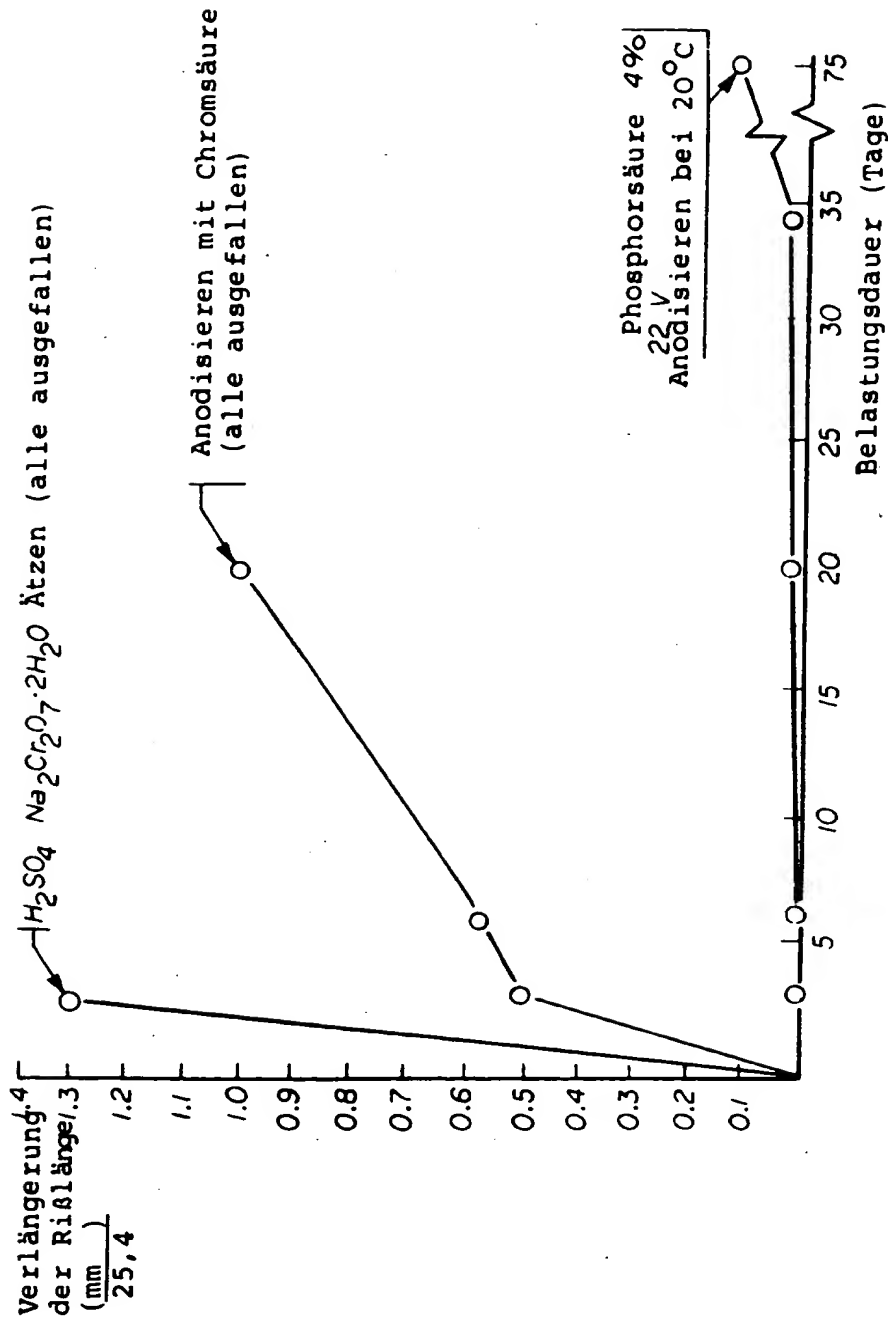


Fig. 5

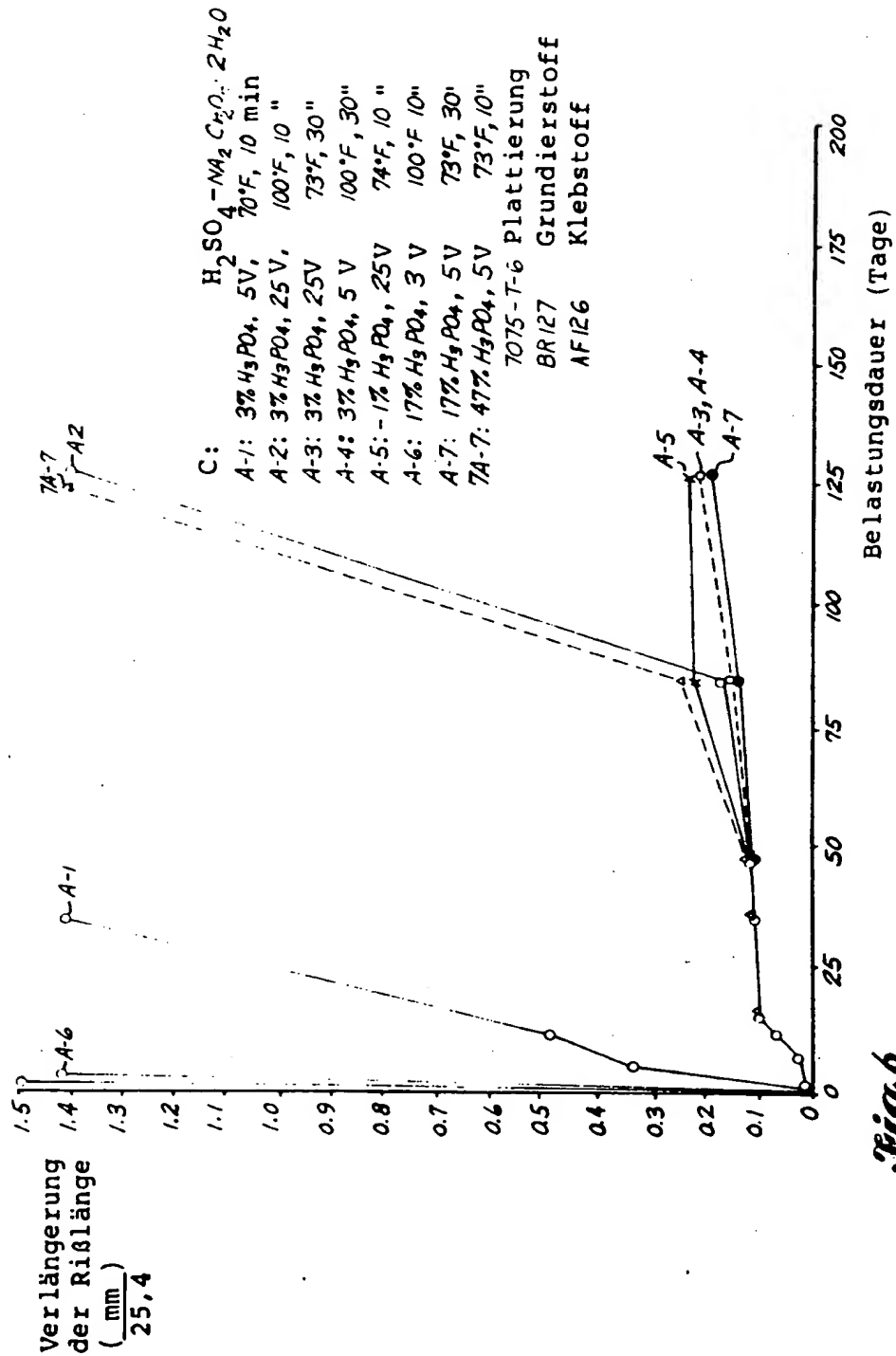


Fig. 6

